

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05021064 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 01 . 93**

(51) Int. Cl.

H01M 4/52

H01M 4/32

(21) Application number: **03194931**

(22) Date of filing: **08 . 07 . 91**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **IKOMA MUNEHISA
AKUTSU TOKUKATSU
ENOKIDO MASAFUMI
YOSHII FUMIHIKO
KAIYA HIDEO
TSUDA SHINGO**

(54) **NICKEL HYDROXIDE⁴ ACTIVE MATERIAL
POWDER AND NICKEL POSITIVE ELECTRODE
AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING THIS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve tap density of nickel hydroxide powder, to suppress expansion of a positive electrode, and to improve capacity density and cycle life characteristic of the positive electrode by determining

the particulate shape of the nickel hydroxide powder and by including at least any one of Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co, and Mn.

CONSTITUTION: At least any of Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, Co, and Mn is included in a nickel hydroxide active material powder by 1-7wt %, while a particle of spheric shape and the like and a spheric particle are mixed together.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21064

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 4/52
4/32

識別記号

庁内整理番号

8520-4K
8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数46(全 14 頁)

(21)出願番号

特願平3-194931

(22)出願日

平成3年(1991)7月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 生駒 宗久

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 阿久津 徳勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 榎戸 雅史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明

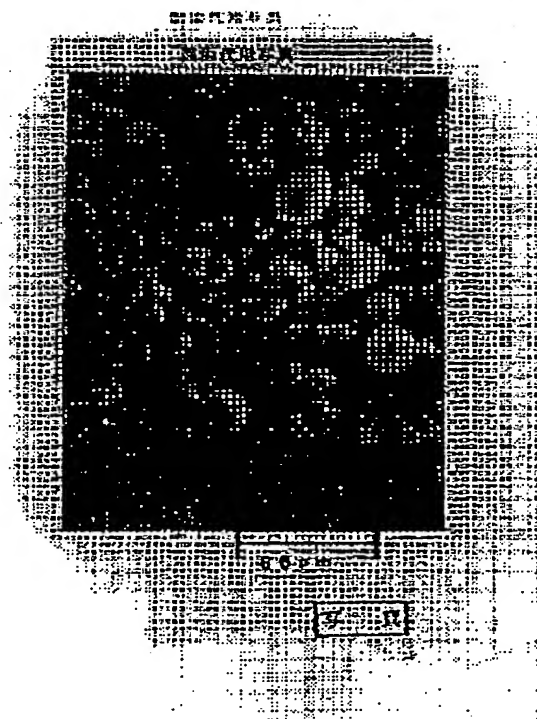
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水酸化ニッケル活物質粉末およびニッケル正極とこれを用いたアルカリ蓄電池

(57)【要約】

【目的】 水酸化ニッケル粉末の粒子形状を規定し、さらにCd, Ca, Zn, Mg, Fe, CoおよびMnの少なくとも一種を水酸化ニッケル粉末中に含有させることにより、水酸化ニッケル粉末のタップ密度を向上させ、正極の膨脹を抑制し、正極の容量密度とサイクル寿命特性を向上させる。

【構成】 水酸化ニッケル活物質粉末は、Cd, Ca, Zn, Mg, Fe, CoおよびMnのうちの少なくとも一種を1～7wt%を含み、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電池に用いる水酸化ニッケル活物質粉末であって、正極作成時にカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物であることを特徴とする水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項2】水酸化ニッケル活物質粉末は、0.1 μ m以下の一次粒子が無数に集合したものである請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項3】カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも一種は水酸化ニッケル活物質粉末の結晶内部に固溶体（固溶体とはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種が水酸化ニッケルのニッケルの一部と置換されたもの、またはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種の水酸化物と水酸化ニッケルとの混晶を意味する）である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項4】活物質粉末は、亜鉛を3～7wt%、コバルトを0.1～1wt%含有している請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項5】活物質粉末は、平均粒子径は7～20 μ mであり、タップ密度が1.9g/cm³以上である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項6】活物質粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m²/gである請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項7】活物質粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm³/g（窒素ガスの吸着により測定）である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項8】活物質粉末は、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20%以上（窒素ガスの吸着側の吸着等温線から計算）である請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項9】水酸化ニッケル活物質の生成において、硫酸ニッケルとカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種の硫酸塩または硝酸塩との混合水溶液の供給量と水酸化ナトリウムにより反応pHと反応温度を制御して得られたものである請求項1記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項10】反応pHが11.3±0.2、反応温度が30～40℃である請求項9記載の水酸化ニッケル活物質粉末。

【請求項11】水酸化ニッケル粉末を主成分とし、前記水酸化ニッケル粉末を支持し、導電性を付与する3次元

多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの少なくとも一種を水酸化ニッケル粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物からなる水酸化ニッケル粉末、コバルト、コバルト酸化物、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とから構成されていることを特徴とするニッケル正極。

【請求項12】ニッケル正極は重量比で水酸化ニッケル：コバルト：水酸化コバルト：酸化亜鉛および／または酸化カドミウム：カドミウムおよび／または亜鉛＝100：4～18：0～10：0～10：0～10の割合である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項13】3次元多孔体は発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項11記載のニッケル正極。

【請求項14】平板がニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項15】発泡状ニッケル多孔体の面密度が200～700g/m²である請求項13記載のニッケル正極。

【請求項16】水酸化ニッケル粉末は、0.1 μ m以下の一次粒子が無数に集合したものである請求項11記載のニッケル正極。

【請求項17】カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの少なくとも一種は、水酸化ニッケル粉末の結晶内部で固溶体（固溶体とはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンが水酸化ニッケルのニッケルの一部と置換されたもの、またはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの水酸化物と水酸化ニッケルとの混晶を意味する）である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項18】水酸化ニッケル活物質粉末は、亜鉛が3～7wt%、コバルトが0.1～1wt%である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項19】水酸化ニッケル粉末は、平均粒子径が7～20 μ mであり、タップ密度が1.9g/cm³以上である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項20】水酸化ニッケル粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m²/gである請求項11記載のニッケル正極。

【請求項21】水酸化ニッケル粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm³/g（窒素ガスの吸着により測定）である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項22】水酸化ニッケル粉末は、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20%以上（窒素ガスの吸着側の吸着等温線から計算）である請求項11記載のニッケル正極。

【請求項23】水酸化ニッケル活物質の生成において、硫酸ニッケルと、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグ

ネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンうちの少なくとも一種の硫酸塩または硝酸塩との混合水溶液の供給量と水酸化ナトリウムにより反応pHと反応温度を制御して得られたものである請求項1記載のニッケル正極。

【請求項24】反応pHが11.3±0.2、反応温度が30～40℃である請求項23記載のニッケル正極。

【請求項25】撥水性を有する粉末を含有した請求項1記載のニッケル正極。

【請求項26】ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとこれらを挿入するケースと安全弁を備えた封口板からなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの少なくとも一種を水酸化ニッケル粉末中に1～7wt%含有した球状または球状に類似した粒子と非球状の粒子との混合物である水酸化ニッケル粉末にコバルト、コバルト酸化物、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4であり、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0～2.0cm³/Ahであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項27】ニッケル正極は重量比で水酸化ニッケル：コバルト：水酸化コバルト：酸化亜鉛および／または酸化カドミウム：カドミウムおよび／または亜鉛＝100：4～18：0～10：0～10：0～10の割合である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項28】3次元多孔体は発泡状ニッケル多孔体あるいはパンチングメタルである請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項29】平板がニッケルあるいは鉄にニッケルメッキを施した箔である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項30】発泡状ニッケル多孔体の面密度は200～700g/m²である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項31】撥水性を有する粉末を含有したニッケル正極である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項32】水酸化ニッケル粉末は、0.1μm以下の一次粒子が無数に集合したものである請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項33】水酸化ニッケル粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種は水酸化ニッケル粉末の結晶内部で固溶体（固溶体とはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンが水酸化ニッケルのニッケルの一部と置換されたもの、またはカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、

鉄、コバルトおよびマンガンの水酸化物と水酸化ニッケルとの混晶を意味する）である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項34】水酸化ニッケル活物質粉末は、亜鉛を3～7wt%、コバルトを0.1～1wt%を含む請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項35】水酸化ニッケル粉末は、平均粒子径が7～20μmであり、タップ密度が1.9g/cm³以上である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項36】水酸化ニッケル粉末は、窒素ガスの吸着により測定されるBET比表面積が10～20m²/gである請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項37】水酸化ニッケル粉末は、細孔の空間体積が0.015～0.04cm³/g（窒素ガスの吸着により測定）である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項38】水酸化ニッケル粉末は、30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20%以上（窒素ガスの吸着側の吸着等温線から計算）である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項39】水酸化ニッケル活物質の生成において、硫酸ニッケルと少なくとも一種のカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの硫酸塩または硝酸塩との混合水溶液の供給量と水酸化ナトリウムにより反応pHと反応温度を制御して得られたものである請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項40】反応pHが11.3±0.2、反応温度が30～40℃である請求項39記載のアルカリ蓄電池。

【請求項41】ニッケル正極が撥水性を有する粉末を含有する請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項42】アルカリ電解液が、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの少なくとも1種と水酸化リチウムとからなる請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項43】水酸化リチウムが電解液中に10g/l以上含有されている請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項44】アルカリ電解液中に亜鉛酸イオンが存在する請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項45】セパレータはスルホン化処理を施した不織布である請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【請求項46】安全弁の弁作動圧が5～30kg/cm³である封口板を備えている請求項26記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、正極にニッケル酸化物、負極に電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金、カドミウムあるいは亜鉛を用いたアルカリ蓄電池に関し、詳しくはそのニッケル酸化物（水酸化ニッケル）と正極特性の改良に関するものである。

【従来の技術】現在実用化されている鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池（以下、ニカド電池と記す）は、

ポータブル機器に幅広く使用されている。鉛蓄電池は安価ではあるが、一般に単位重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg) が低く、サイクル寿命等に課題があり、小型軽量のポータブル機器の電源としては好適とは言えない。一方、ニカド電池は、鉛蓄電池に比べ単位重量および体積当たりのエネルギー密度が高く、サイクル寿命等の信頼性に優れているため、種々のポータブル機器用の電源として幅広く使用されている。しかしながら、ポータブル機器の高付加価値に伴い電池への負荷が増大するため、さらに高エネルギー密度の二次電池がポータブル機器用の電源として切望されている。ニカド電池の分野において、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池よりも30~60%高容量であるニカド電池が開発されている。また、ニカド電池よりもさらに高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池 (焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上) が開発されている。これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、高多孔度 (90%以上) の3次元の発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400~450mAh/cm³であるのに対し、前記ニッケル正極のそれは500mAh/cm³である。3次元多孔体に充填する水酸化ニッケル粉末には、硫酸ニッケルとアルカリとで沈殿析出する水酸化ニッケル微粉末を乾燥固化し、ついでこれを粉砕した角状態の粉末を使用している。ところが、このような正極は焼結式ニッケル正極に比べエネルギー密度が高いが、サイクル寿命特性が低下するという問題がある。この原因は充電時に高体積の γ -NiOOHが正極に生成して正極を膨脹させ、セパレータ中に存在する電解液を吸収し、電池の内部抵抗を上昇させて放電容量が低下するためである。この問題点を解決するために、以下の方法が提案されている。

(1) 水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウム粉末を添加し、 γ -NiOOHの生成を抑制する方法。

(2) 水酸化ニッケル粉末に亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛化合物の粉末を添加し充電時に生成する γ -NiOOHを抑制する方法 (特開昭59-112574号)。

(3) 水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法や、亜鉛やカドミウムを固溶体として3~10wt%添加し、且つ細孔半径が30Å以上の内部繊維細孔の発達を阻止し、さらに全空孔体積を0.05cm³/g以下に制御し、充電時に生成する γ -NiOOHを抑制する方法 (特開昭61-104565号、特開平2-30061号、USP-4844999)。

【発明が解決しようとする課題】このような従来提案されている方法では、角状態の水酸化ニッケル粉末を使用しているため3次元多孔体中への充填密度をさらに増大することが不可能である。その結果、正極のエネルギー密度が限界に達している。また、前記(1)および

(2)の方法では、水酸化ニッケル粉末に酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加することにより γ -NiOOHの生成を抑制し、サイクル寿命特性を向上させているが、飛躍的に寿命特性は改善されない。特に、電池容量が増大、すなわち正極のエネルギー密度が向上するにしたがい酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末の添加効果は減少する。この原因は、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を添加するだけでは、 γ -NiOOHの生成を抑制することは困難であることを示唆している。したがって、活物質粉末の粒子構造あるいは結晶構造を改善する必要がある。また、前期(3)の方法では、従来から提案されている方法と同様に、水酸化ニッケル粉末の結晶内部にカドミウム酸化物、亜鉛やカドミウムを固溶体として存在させているため、酸化カドミウムや酸化亜鉛粉末を水酸化ニッケルと混合する場合よりも充電時に生成する γ -NiOOHは抑制され、サイクル寿命は向上する。しかし、30Å以上の内部繊維細孔の発達を阻止することにより正極への充填密度を向上しているため、電解液が水酸化ニッケルの粒子内部に浸入しにくく、充放電初期の活物質利用率が70%程度と低い。また、電解液が水酸化ニッケルの粒子内部に浸入しにくいいため、水酸化ニッケル粒子内部で電解液の不均一化がおこり局部的に電流密度が増大し、 γ -NiOOHが生成しやすくなる。その結果、低温(0℃)雰囲気下でのサイクル寿命は、300サイクル程度である。また、このような水酸化ニッケルを製造する工程において、硫酸アンモニウムを使用しているため、水酸化ニッケル粉末に不純物としてアンモニウムが存在し、このアンモニウムが電池の自己放電を促進させる。本発明はこのような課題を解決するもので、簡単な構成により活物質の充填密度を向上させ、エネルギー密度が高く、しかもサイクル寿命特性に優れた、水酸化ニッケル活物質とニッケル正極およびこれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。また、充放電初期の水酸化ニッケル活物質の利用率や自己放電特性にも優れた水酸化ニッケル活物質とニッケル正極およびこれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、ニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル粉末中に1~7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子の混合物となるようにしたものである。この水酸化ニッケル粉末にコバルト、コバルト酸化物、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とを3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着したニッケル正極である。さらに、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体と

する負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極はカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子の混合物である水酸化ニッケル粉末にコバルト、コバルト酸化物、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種と、これらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4であり、電池容量1Ah当たりの電解液量は1.0～2.0 cm³/Ahである構成としたものである。

【作用】この構成により、すなわち、正極作成時にカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有させ、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物とすることにより、充填密度とサイクル寿命特性を向上させることができる。すなわち、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子とを混合させることにより、粒子と粒子との隙間に効率よく水酸化ニッケル粉末を存在させることができるため、前期のような混合粉末を用いて正極を作成した場合に、水酸化ニッケルの充填密度が向上することとなる。カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有させることにより、過充電時に β -NiOOHよりも体積の大きい γ -NiOOHの生成が抑制される。その結果、活物質や正極の膨脹が抑制され、サイクル寿命特性が向上することとなる。また、ニッケル正極としては、本発明の水酸化ニッケル粉末を用いて充填密度を向上させても実質的なエネルギー密度が低いという問題がある。そのためにコバルトおよび水酸化コバルトを正極中に添加し、水酸化ニッケル活物質の利用効率を向上させる。その結果、充填密度が増大した正極を用いても水酸化ニッケル活物質の利用効率が向上するために、実質的なエネルギー密度が充填密度に相当して得られることとなる。さらに酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムを添加することで、過充電時に高体積の γ -NiOOHの生成がさらに抑制される。その結果、ニッケル正極の膨脹が抑制され充放電サイクル寿命が向上する。したがって、本発明の水酸化ニッケル粉末と前記の添加物とを3次元多孔体または平板に充填あるいは塗着することにより、エネルギー密度が高く、サイクル寿命特性に優れた正極が得られる。本発明の正極と電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなるアルカリ蓄電池において

は、アルカリ電解液の比重を1.23～1.4にすることで水酸化ニッケルに対するプロトンの供給が容易になり、水酸化ニッケル活物質の利用効率が向上する。また、電解液量は（正極容量当たり）1.0～2.0 cm³/Ahとすることにより、正極と負極およびセパレータ中に電解液を適切に分布させることが可能であり、優れたサイクル寿命を有するアルカリ蓄電池が得られることとなる。

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。

（実施例1）本実施例に用いた水酸化ニッケル粉末は、以下のように作成した。水酸化ニッケル粉末は水酸化ニッケル中に亜鉛およびコバルトがそれぞれ3.7wt%および0.5wt%含有した組成とした。硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とを所定の割合で水に溶解させ、ニッケルとコバルトと亜鉛の各イオンが溶解した混合水溶液を作成した。次に、この混合水溶液と水酸化ナトリウムを反応槽に一定量供給しながら、反応槽での滞留時間を2.0 l/hr、温度を35℃、pHを11.3と水酸化ナトリウム水溶液で一定に保ち激しく攪拌を行いながら、0.1 μm以下の一次粒子を作成し、この粒子を核にしながら亜鉛およびコバルトがそれぞれ3.7wt%および0.5wt%含有した球状粒子と非球状粒子の混合物からなる水酸化ニッケルを連続的に作成した。本発明で作成した水酸化ニッケル粉末の粒子構造を図1に示した。図1から分かるように、約10～30 μmの粒子径を有する粉末は球状であり、約10 μm以下の粉末は非球状である。前記のような製造条件、すなわち、反応温度を35℃と比較的低温とし、反応pHを11.3と低いpH条件下で反応させ、攪拌条件と反応槽での滞留時間を制御することにより前記のような球状と非球状の混合粉末を作成することができる。比較例として、図2に示した硫酸ニッケルと高濃度アルカリ水溶液とで沈殿析出する水酸化ニッケル微粉末を乾燥固化し、ついでこれを粉砕した角状の粉末を用いた。本発明と比較例の水酸化ニッケル粉末の平均粒子径は、両方とも12 μm程度である。次に、本発明の水酸化ニッケル粉末と従来例の水酸化ニッケル粉末の正極への充填性を調べるためにタップ密度を測定した結果を（表1）に示した。タップ密度は重量Agの20 ccのメスシリンダーに水酸化ニッケル粉末を充填し、200回タッピング後、メスシリンダーの重量（水酸化ニッケル粉末を含む）Bgと水酸化ニッケルの体積Dccを測定し、次式により求めた。タップ密度＝ $(B-A)/D$ 。また、充填密度は、それぞれの水酸化ニッケル粉末を多孔度95%、目付重量350 g/m²の発泡状ニッケル多孔体に充填し、一定のプレス条件でプレスした後、所定の寸法に切断し厚みを測定することにより充填密度を計算により求めた。（表1）に本発明と従来例の水酸化ニッケルのタップ密度および充填密度の比較を示す。

【表1】

	本 発 明	比 較 例
タ ッ プ 密 度 g/cc	2. 0 1	1. 6 0
充 填 密 度 mAh/cc	6 3 0	5 8 0

(表 1) のタップ密度と充填密度の比較から明らかなように、本発明の水酸化ニッケル粉末は、比較例の水酸化ニッケル粉末に比べタップ密度が高く、充填密度に優れていることがわかる。これは、比較例の水酸化ニッケル粉末は角状を有しているため粉末間の隙間が球状粒子に比べて多く存在するため、タップ密度や充填密度が向上しないこととなる。これに対して、本発明の水酸化ニッケル粉末は球状と非球状の粒子の混合物であるため、球状の粒子間の隙間に非球状粒子が充填される。その結果、タップ密度が 2. 01 g/cc で充填密度が 630 mAh/cc と優れた特性を示すことがわかる。次に、水酸化ニッケル活物質粉末の充放電サイクル寿命特性を調べるために、ニッケル・水素蓄電池を以下の方法で作成した。正極は本発明の前記水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末を重量比で 100 : 7 : 5 の割合で混合し、これに水を加えて練合しペースト状にした後、支持体である多孔度 95%、面密度 300 g/m² の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、フッ素樹脂粉末が分散した水溶液に浸漬した。この後再度乾燥後、所定の寸法に切断して 1400 mAh の容量を有するニッケル正極を作成した。比較例として前記角状の水酸化ニッケル粉末を用いて同様な方法でニッケル正極を作成した。負極は以下の方法で作成した。合金組成は MnNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3} (Mm はミッシュメタルで希土類元素の混合物) とした。希土類元素の混合物であるミッシュメタル Mm と Ni, Co, Mn, Al の各試料をアーク炉に入れて、10⁻⁴~10⁻⁵ torr まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気下の減圧状態でアーク放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために真空中、1050℃で6時間熱処理を行った。得られた合金塊を粗粉碎後、湿式ボールミルを用いて平均粒子径 20 μm の粉末を得た。この粉末を 80℃の 7.2 mol 水酸化カリウム水溶液中で 1 時間攪拌しながら処理を施した後、合金粉末から水酸化カリウムを除去するために水洗を行い、乾燥することにより負極に用いる水素吸蔵合金粉末を得た。この水素吸蔵合金粉末に水とカルボキシメチルセルロース (CMC) を加えてペースト状にし、多孔度 95% の発泡状ニッケル多孔体へ充填、乾燥、加圧後、所定の寸法に切断し、水素吸蔵合金負極を作成した。セバレータはポリプロピレンとポリエチレンとからなる不織布をスルホン化したスルホン化

セバレータを用いた。上記のように作成した負極 1、と正極 2 とをセバレータ 3 を介して渦巻き状に旋回し、負極端子を兼ねるケース 4 に挿入した。その後、比重が 1.30 である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウムを 20 g/l 溶解したアルカリ電解液を 2.8 cm³ 注液して、安全弁 6 を備えた封口板 7 によりケース 4 を封口し、正極で電池容量を規制した 1400 mAh の容量をもつ 4/5 A サイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池を構成した。作成した電池の構造を図 3 に示した。図中、8 は絶縁ガasket、9 は正極 2 と封口板 7 とを電気的に接続する正極集電体を示す。従来例の水酸化ニッケルからなる正極を用いた電池も図 3 と同様な構成で作成した。従来例の水酸化ニッケルからなる正極は、充填密度が低いため電池容量は 1290 mAh である。これらの電池を用いて、以下の条件により充放電サイクル寿命試験を行った。充電は 1/3 CmA で 4.5 時間行い、その後、放電は 1 CmA で 1.0 V まで行う充放電を 1 サイクルとし、0℃の雰囲気下で充放電サイクルをくり返した。この結果を図 4 に示した。本発明の水酸化ニッケルからなる正極を用いた電池は、比較例に対し容量レベルが高く、500 サイクルの充放電をくり返しても容量がほとんど低下しないことがわかる。一方、比較例の水酸化ニッケルからなる正極を用いた電池は、充放電初期の容量レベルが約 8% 低く、充放電サイクルを 200 回くり返すと容量が低下することがわかる。これは、本発明の水酸化ニッケル粉末は球状と非球状の粒子の混合物からなるため容量密度が高いことと、水酸化ニッケル粉末中に亜鉛とコバルトがそれぞれ 3.7 wt%, 0.5 wt% 含有していることによる。本実施例では、非球状粒子が球状粒子より粒子径が小さい場合を示したが、球状粒子が非球状粒子より小さい場合や、球状と非球状粒子が任意の粒子径と割合で混合されている場合も同様な効果を示す。

(実施例 2) 水酸化ニッケル粉末中に含有するカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンの効果調べるために実施例 1 と同様な方法で水酸化ニッケル粉末を作成した。作成した粉末は図 1 に示した球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物である。作成した粉末の組成を (表 2) および (表 3) に示す。

【表 2】

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Zn=0	Zn=1	Zn=3	Zn=5	Zn=6.7
Co=0	Co=0.3	Co=0.3	Co=0.3	Co=0.3
#=0.3	#=1.3	#=3.3	#=5.3	#=7

【表3】

No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
Cd=3	Mg=3	Zn=3	Zn=3	Zn=3	Zn=3
Co=0.3	Co=0.3	Ca=1	Fe=1	Mn=1	Mg=1
#=3.3	#=3.3	#=4	#=4	#=4	#=4

表中のNo. 1～11の水酸化ニッケル粉末のタップ密度は1.92～2.15g/cm³であり、平均粒子径は9～15μmである。正極を作成する場合には、充填密度を向上させるためには、タップ密度が1.9g/cm³以上必要である。また、水酸化ニッケルの平均粒子径は正極を作成する場合の充填性と水酸化ニッケルと水を混合した場合のペーストの流動性の観点から7～20μmの範囲が好ましい。次に、これらの水酸化ニッケルの寿命特性を調べるために、実施例1と同様な方法で正極および電池を構成し、試験を行った結果を図5、図6に示した。図5および図6に示したように、本発明の水酸化ニッケルを用いた電池No. 2～11は充放電サイクルを500回くり返してもほとんど容量が低下しないことがわかる。一方、No. 1の電池は、亜鉛やコバルトが含有されていないため250回の充放電の繰り返しにより容量が低下することがわかる。図5から、No. 2の電池は亜鉛とコバルトを1.3wt%含有しているが、500回の充放電の繰り返しで初期容量の75%程度の容量に低

下している。したがって、亜鉛等の添加量は1wt%以上必要と考えられる。また、添加量が7wt%以上になると容量密度が低下するため、7wt%以下の添加量が好ましい。また、コバルトの添加量については、1wt%以上になると高率放電時の電圧低下が著しいため、1wt%以下の添加量が好ましい。水酸化ニッケル中におけるカドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンは、水酸化ニッケルのニッケルの一部と置換した固溶体、または水酸化物の状態で存在しているものと考えられる。

(実施例3) 実施例1と同様な方法で、水酸化ニッケル粉末の生成反応の反応pHを11.0から11.6まで変化させて、亜鉛が3.7wt%およびコバルトが0.5wt%含有した種々の球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物を作成した。種々のpH条件で作成した水酸化ニッケル粉末の物性を(表4)に示す。

【表4】

No	反応 pH	タップ 密度 g/cm ³	平均 粒子径 μ m	比表面積 m ² /g	空間体 積比 %	全空間体 積 cm ³ /g
A	11.0	2.3	10.6	8.6	17	0.01
B	11.1	2.2	15.4	13.7	68	0.015
C	11.3	2.1	13.3	18.3	43	0.02
D	11.5	1.9	8.5	20.0	25	0.04
E	11.6	1.8	6.8	25.6	78	0.06

(表4)の空間体積比は細孔半径が10~200Åの全空間体積に対する30Å以上の空間体積の割合である

(窒素ガスの吸着側の吸着等温線より計算)。なお、10Å以下の細孔分布は窒素ガスによる方法では測定が困難であり、実際には10Å以下の細孔を有する空間は存在するものと考えられる。次に、(表4)のA~Eの水酸化ニッケル粉末を用いて実施例1と同様な1400mAhの容量をもつ4/5Aサイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池をそれぞれ構成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケルの活物質利用率の試験を行った。20℃の環境下で0.1Cm

Aの充電電流で正極容量すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の150%充電し、1時間休止を行い、0.2CmA一定の放電電流で1.0Vまで連続放電を行った。この方法で充放電を5回繰り返し、各サイクルにおける活物質利用率を算出した。活物質利用率は次式で計算した。

活物質利用率 = (1.0Vまでの放電容量 / 水酸化ニッケル理論容量) × 100

(表5)にA~Eの水酸化ニッケルを用いた電池で活物質利用率を調べた結果を示す。

【表5】

No	利 用 率 / %				
	1 サイクル	2 サイクル	3 サイクル	4 サイクル	5 サイクル
A	80	82	85	85	85
B	90	92	94	95	95
C	93	95	98	98	98
D	92	94	97	97	97
E	95	95	96	96	96

(表5) から明らかなようにNo. Aの水酸化ニッケルの利用率は、1サイクル目が80%であり、5サイクルの充放電をくり返した後の利用率は85%である。この原因は30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して17%である。このことは比表面積が8.6m²/gで全空間体積が0.01m³/gと小さいことに相関している。したがって、水酸化ニッケル粒子の細孔内部への電解液侵入が困難であり、その結果、充放電反応に関与する有効な水酸化ニッケルが減少するため、利用率が80～85%と低い。No. Eの水酸化ニッケル粉末はタップ密度が1.8g/cm³と低い。タップ密度が低い原因は、比表面積と全空間体積が大きく、平均粒子径が小さいことによる。この水酸化ニッケルは利用率には優れているが、タップ密度が低いために高密度充填が困難である。本発明のNo. B, C, Dの水酸化ニッケルの利用率は、1サイクル目が90～93%であり、5サイクル経過後も95～98%と優れた値を示す。以上のことから、反応pHを11.3±0.2の範囲に制御することにより利用率に優れた水酸化ニッケル粉末を得ることができる。なお、全空間体積は利用率とタップ密度の観点から、0.015～0.04cm³/gの範囲であることが好ましい。30Å以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して20%以上であることが好ま

しい。比表面積は、利用率と充填性から10～20m²/gの範囲が好ましい。次に、水酸化ニッケル中にアンモニアが残留した場合にNo. Cと同様な構成の電池の自己放電特性がどのように変化するか調べるために、電池内にアンモニアを水酸化ニッケルに対して0.05wt%と0.01wt%を含有するNo. C-1とC-2の電池をそれぞれ作成した。この他は実施例1のNo. Cと同様な電池構成条件とした。自己放電特性は以下の条件で試験を行った。20℃の雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、1時間休止した後、0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(A)を計算により求めた。次に、20℃の雰囲気下で充電を0.1CmAで15時間行い、充電状態で45℃の環境下に14日間放置し、その後、20℃の雰囲気下で0.2CmAの放電電流で1.0Vまで放電を行い、放電容量(B)を計算により求めた。次に、自己放電特性を表す容量維持率を次式により求めた。

$$\text{容量維持率 (\%)} = \text{放電容量 (B)} / \text{放電容量 (A)} \times 100$$

「表6」に本発明のNo. Cと比較例のNo. C-1, C-2の自己放電特性を示す。

【表6】

No.	C	C-1	C-2
容量維持率%	75.2	5.0	15.3

(表6) の結果から明らかなように、アンモニアを含有した場合、高温で放置した場合の容量維持率は低下する。したがって、アンモニアの錯体を作成して水酸化ニッケルを製造する場合、水洗を十分におこなってもアンモニアが水酸化ニッケル粉末中に残留するため自己放電特性は低下する。一方、本発明の水酸化ニッケル粉末は

製造過程においてアンモニアを含有しないため優れた自己放電特性を示すこととなる。

(実施例4) 実施例1の同様な本発明の水酸化ニッケル粉末を用い、(表7) に示した組織(重量比)で正極を作成した。正極も実施例1と同様な方法で作成した。

【表7】

N o.	水酸化ニッケル	コバルト	水酸化コバルト	酸化亜鉛
F	100	0	0	0
G	100	9	0	0
H	100	7	5	0
I	100	7	5	3

次に、N o. F～I の正極を用い実施例 1 で用いた負極と組合せ、実施例 1 と同じ電池を作成した。これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケル粉末の活物質利用率と充放電サイクル寿命の試験を行った。活物質利用率は、20℃の環境下で、0.1 CmA の充電電流で正極容量すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の 150% 充電し、1 時間休止を行い、0.2 CmA 一定の放電電流で 1.0 V まで連続放電を行った。この方法で充放電を 2 回繰り返し、2 サイクル目における活物質利用率を算出した。活

物質利用率は次式で計算した。活物質利用率 = (1.0 V までの放電容量 / 水酸化ニッケル理論容量) × 100
充放電サイクル寿命は、0℃の環境下で 1 CmA の充電電流で 1.3 時間充電し、その後 1 CmA の放電電流で 1.0 V まで連続放電を行った。この条件で充放電を繰り返し、初期の連続放電時間に対して 60% まで放電時間が低下した時点をサイクル寿命とした。(表 8) に N o. F～I の活物質利用率とサイクル寿命の結果を示す。

【表 8】

N o.	活物質利用率	サイクル寿命
F	82.3%	590 サイクル
G	95.5%	525 サイクル
H	95.0%	530 サイクル
I	94.8%	750 サイクル

実施例 1 で示した本発明の水酸化ニッケル粉末を用いた場合においても、(表 7) に示した正極組成により活物質利用率や充放電サイクル寿命特性が異なる。N o. F の本発明の水酸化ニッケル粉末のみで正極を構成した場合、活物質利用率は 82.3% と低い。一方、本発明の正極 N o. G～I を用いた場合、活物質利用率は 94.8～95.5% と優れた特性を示すことがわかる。本発明の水酸化ニッケル粉末を用いた場合、利用率を向上させるためにはコバルトあるいは水酸化コバルトを水酸化ニッケルと共存させることが必要である。なお、コバルトと水酸化コバルトの添加量は、実質的な放電容量の点から水酸化ニッケル粉末 100 重量部に対してそれぞれ

4～18 重量部、0～10 重量部の範囲が好ましい。すなわち、コバルトが 4 重量部より低下すると利用率が低下し、実質的な放電容量が低下する。また、18 重量部よりコバルト添加量が増大すると活物質利用率は 95% 以上と良好であるが、充填密度が低下するため実質的な放電容量が低下する。水酸化コバルトの添加量も同様な傾向を示すため、前記の範囲が好ましい。充放電サイクル寿命は N o. F～I の正極組成であれば、0℃の雰囲気下においても 500 回以上の充放電サイクルが可能である。酸化亜鉛を含有した N o. I の正極を用いた場合、サイクル寿命特性は 750 サイクルと非常に良好である。したがって、さらに優れた寿命特性を有するため

には酸化亜鉛を水酸化ニッケル粉末と共存させることが必要である。その添加量は、水酸化ニッケル100重量部に対して0～10重量部が適切であり、10重量部以上添加すると活物質利用率が90%以下に低下する。なお、酸化カドミウム・カドミウム・亜鉛等もサイクル寿命を向上させる同様な効果を示し、これらの添加量は、0～10重量部の範囲が好ましい。本実施例では、支持体に面密度が300g/m²の発泡状のニッケル多孔体を用いたが、面密度が200～700g/m²の範囲であれば同様な効果を示す。また、発泡状ニッケル多孔体の他に、

3次元多孔体の一種であるパンチングメタルや平板を用いても同様な効果を示す。

(実施例5) 実施例1の本発明の水酸化ニッケル粉末と実施例4のNo. 1の正極とを用い、電解液の比重と量を変化させて、実施例1と同様な電池を作成した。作成した電池のNo. と電解液の比重と量との関係を(表9)に示す。これらの電池を用いて実施例3と同じ条件で利用率およびサイクル寿命試験を行った結果もあわせて(表9)に示した。

【表9】

No.	電解液比重	電解液量	利用率	サイクル寿命
J	1.20	2.4cc	88.2%	760サイクル
K	1.23	2.4cc	93.5%	770サイクル
L	1.30	2.4cc	94.8%	750サイクル
M	1.40	2.4cc	96.0%	650サイクル
N	1.43	2.4cc	93.2%	450サイクル
O	1.30	1.3cc	88.2%	430サイクル
P	1.30	1.4cc	90.1%	500サイクル
Q	1.30	2.0cc	93.5%	700サイクル
R	1.30	2.8cc	94.8%	800サイクル
S	1.30	3.0cc	95.0%	600サイクル

No. Jの電池は電解液比重が1.20と低い場合、利用率は88.2%となり電池容量が低下する。また、電解液比重が1.43と高いNo. Nの場合、サイクル寿命が450サイクルと低下する。一方、No. K～Mの場合は利用率が93.5～96%であり、サイクル寿命は650～770サイクルと優れた特性を示すことがわかる。したがって、電解液比重はNo. K～Mの電池の

1.23～1.40の範囲が最適である。電解液量が1.3ccであるNo. Oの電池は、本発明の水酸化ニッケルに対して液不足であるため、利用率およびサイクル寿命とも低下する。また、電解液量が3.0ccであるNo. Sの電池は利用率が95%と良好であるがサイクル寿命が2.8ccの場合よりも低下する。これは、電解液量が多量であるため1CmAの電流値で充電した場合、

過充電時に正極から発生する酸素ガスの負極での吸収反応が低下し、安全弁からガスや電解液が漏液しサイクル寿命が低下する。No. P～Rの電池容量は1.4 AhであるからAh当たりの電解液量はそれぞれ1.0, 1.43, 2.0である。以上のことから、アルカリ電解液の比重は1.23～1.40であり、電解液量は1.0～2.0 cm³/Ahであることが好ましい。なお、電解液中に含有する水酸化リチウム(LiOH)は10g/l以下になると、放電電圧が著しく低下することから10g/l以上含有することが好ましい。本実施例では、負極にAB₅系水素吸蔵合金を用いた場合を示したがチタン系等のAB、AB₂系水素吸蔵合金やカドミウム負極、亜鉛負極を用いても同様な効果が得られる。

【発明の効果】以上のように、本発明によればニッケル正極に用いる水酸化ニッケル活物質粉末は、カドミウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガン少なくとも一種を前記水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物としたものである。さらに、水酸化ニッケル粉末を主成分とし、前記水酸化ニッケル粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板からなるニッケル正極において、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガン少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物である水酸化ニッケル粉末とコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とから構成されているニッケル正極としたものである。また、ニッケル酸化物を主成分とするニッケル正極と、電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を主体とする負極あるいは酸化カドミウムを主体とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとこれらを挿入するケースと安全弁を備えた封口板からなるアルカリ蓄電池において、初充放電前に前記ニッケル正極は、カドミウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマ

ンガンの少なくとも一種を水酸化ニッケル活物質粉末中に1～7wt%含有し、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物である水酸化ニッケル粉末にコバルト、水酸化コバルト、酸化亜鉛、亜鉛、カドミウムおよび酸化カドミウムの少なくとも一種とこれらの粉末を支持し、導電性を付与する3次元多孔体あるいは平板から主に構成されるニッケル正極を用い、アルカリ電解液の比重は1.23～1.4であり、電池容量1 Ah当たりの電解液量は1.0～2.0 cm³/Ahをとしたアルカリ蓄電池である。以上のような簡単な構成により、水酸化ニッケル活物質充填密度が高くエネルギー密度に優れ、さらに利用率と低温のサイクル寿命が向上した水酸化ニッケル、ニッケル正極およびアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。また、粉末作成時にアンモニア等を使用しないため、自己放電特性に優れたアルカリ蓄電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で作成した球状と非球状との混合物である水酸化ニッケル粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図2】比較例の角状水酸化ニッケルの粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図3】本発明で作成したニッケル・水素蓄電池の断面図

【図4】本発明と比較例の水酸化ニッケルを用いた電池のサイクル寿命の結果を示す図

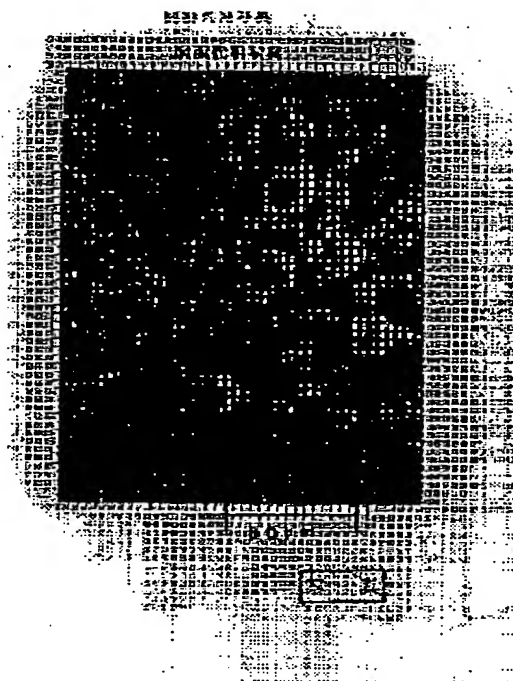
【図5】種々の組成の水酸化ニッケルを用いた電池のサイクル寿命の結果を示す図

【図6】種々の組成の水酸化ニッケルを用いた電池のサイクル寿命の結果を示す図

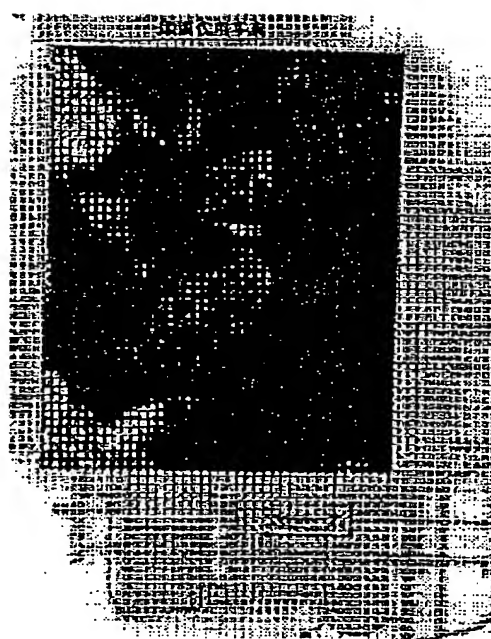
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 6 安全弁
- 7 封口板

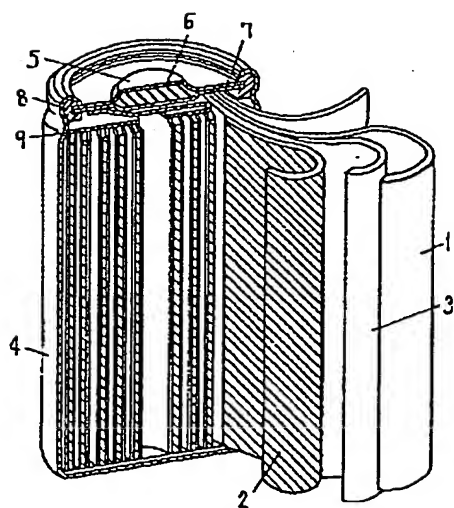
【図1】



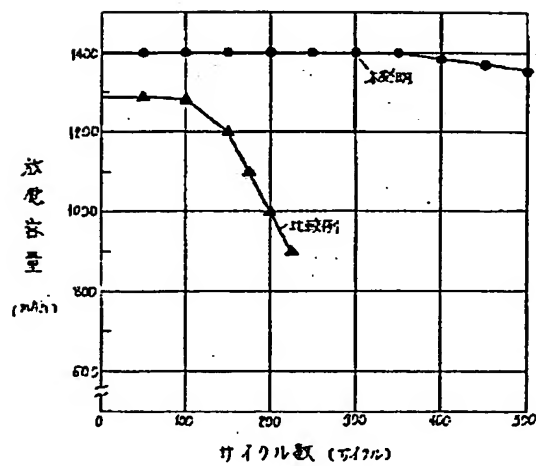
【図2】



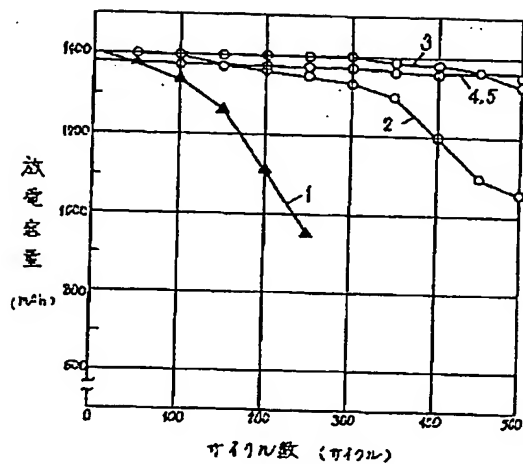
【図3】



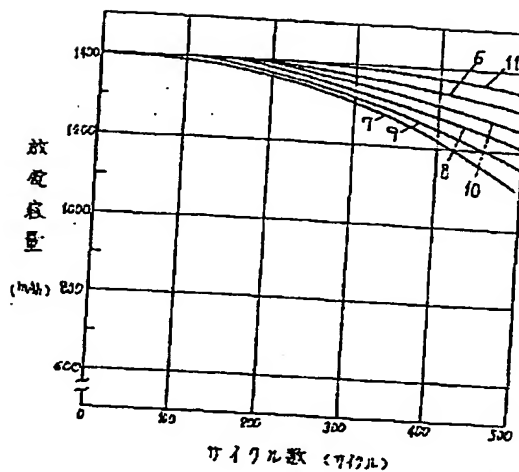
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 吉井 史彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 海谷 英男
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 津田 信吾
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内